

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 8月 4日

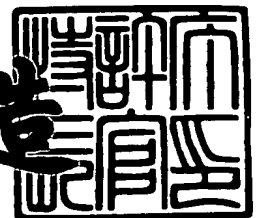
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-237358

出 願 人  
Applicant(s): ホーヤ株式会社

2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3068610

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1731

【提出日】 平成12年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 3/00

【発明の名称】 光学ガラス及びそれを用いた光学製品

【請求項の数】 25

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 俵山 博匡

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 林 和孝

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 鄒 学禄

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 川副 博司

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

    【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

    【識別番号】 100080850

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中村 静男

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2000-198035

【出願日】 平成12年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006976

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717248

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学ガラス及びそれを用いた光学製品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率  $[n_d]$  が 1.75～2.0、アッペ数  $[\nu_d]$  が 20～28.5 であり、液相温度における粘性が 0.4 Pa・s 以上であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】 屈折率  $[n_d]$  が 1.75～2.0、アッペ数  $[\nu_d]$  が 20～28.5 であり、ガラス転移温度  $[T_g]$  が 540℃ 以下であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項3】 モル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%並びに  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の中から選ばれる少なくとも1種 ( $R'_2O$ ) 4～45% および  $BaO$ 、 $ZnO$  および  $SrO$  から選ばれる少なくとも1種 ( $RO$ ) 0～30モル% (30モル%は含まず) を含み、かつ上記成分の合計含有量が 95% 以上である請求項1または2に記載の光学ガラス。

【請求項4】 モル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%並びに  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の中から選ばれる少なくとも1種 ( $R'_2O$ ) 4～45% および  $BaO$ 、 $ZnO$  および  $SrO$  から選ばれる少なくとも1種 ( $RO$ ) 0～30モル% (30モル%は含まず) を含み、かつ上記成分の合計含有量が 95% 以上であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項5】  $BaO$  を 0～25モル% (0モル%は含まず) 含有する請求項3または4に記載の光学ガラス。

【請求項6】  $BaO$  を 5～25モル%含有する請求項5に記載の光学ガラス。

【請求項7】 モル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%、 $TiO_2$  10%以下並びに  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の中から選ばれる少なくとも1種 ( $R'_2O$ ) 4～45% および  $BaO$ 、 $ZnO$  および  $SrO$  から選ばれる少なくとも1種 ( $RO$ ) 0～

3 0 % ( 0 % および 3 0 % は含まず) からなることを特徴とする光学ガラス。

【請求項 8】 モル%で、 $P_2O_5$  1 5 ~ 3 0 %、 $B_2O_3$  0 . 5 ~ 1 5 %、 $Nb_2O_5$  5 ~ 2 5 %、 $WO_3$  6 ~ 4 0 %、 $BaO$  0 ~ 2 5 %、 $ZnO$  0 ~ 1 5 %、 $TiO_2$  0 ~ 1 0 % ( 0 % は含まず) 並びに  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の中から選ばれる少なくとも 1 種 ( $R'_2O$ ) 4 ~ 4 5 % からなることを特徴とする請求項 7 に記載の光学ガラス。

【請求項 9】  $BaO$  を 5 ~ 2 5 モル% 含有する請求項 7 又は 8 に記載の光学ガラス。

【請求項 1 0】  $BaO$  の一部が  $ZnO$  および / または  $SrO$  に置換され、かつ  $ZnO$  の含有量が 0 ~ 1 5 モル% で、 $SrO$  の含有量が 0 ~ 1 0 モル% である請求項 3 ~ 7 および 9 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 1】  $BaO$  の一部が  $ZnO$  に置換され、 $ZnO$  の含有量が 0 ~ 1 3 モル% ( 0 モル% は含まず) である請求項 3 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 2】  $BaO$  の一部が  $ZnO$  に置換され、かつ  $BaO$  の含有量が 6 ~ 1 5 モル% で、 $ZnO$  の含有量が 3 ~ 1 0 モル% である請求項 3 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 3】  $R'_2O$  の含有量が 1 5 ~ 4 5 モル% である請求項 3 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 4】  $R'_2O$  が  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  であり、かつそれらの含有量が、 $Li_2O$  2 ~ 3 0 モル%、 $Na_2O$  2 ~ 3 0 モル% および  $K_2O$  1 5 モル% 以下である請求項 3 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 5】  $R'_2O$  が  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  であり、かつそれらの含有量が、 $Li_2O$  5 ~ 2 5 モル%、 $Na_2O$  5 ~ 2 5 モル% および  $K_2O$  0 ~ 8 モル% である請求項 1 4 に記載の光学ガラス。

【請求項 1 6】  $TiO_2$  の含有量が 1 0 モル% 以下である請求項 3 ~ 7 および 9 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 7】  $Nb_2O_5$  の含有量が 1 0 ~ 2 5 モル%、 $WO_3$  の含有量が 6 ~ 3 0 モル% および  $TiO_2$  の含有量が 2 ~ 9 モル% である請求項 3 ~ 1 6 の

いずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 8】  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{WO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の合計含有量が 3 0 ～ 4 0 モル % である請求項 3 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 1 9】 屈折率  $[n_d]$  が 1. 7 5 ～ 2. 0 で、かつアッペ数  $[\nu_d]$  が 2 0 ～ 2 8. 5 の範囲の光学定数を有する請求項 3 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 2 0】 屈伏点温度  $[T_s]$  が 5 8 0 ℃ 以下である請求項 1 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 2 1】 ガラス転移温度  $[T_g]$  が 5 4 0 ℃ 以下である請求項 1、3 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 2 2】 液相温度における粘性が 0. 4 P a · s 以上である請求項 2 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 2 3】 請求項 1 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスを熱間で成形してなるガラスプリフォーム。

【請求項 2 4】 請求項 1 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスを用いてガラスプリフォームを製造する方法において、

流出パイプから流下する溶融ガラスを自然滴下させることによってあるいは切断刃で切断することによって、溶融ガラス塊を落下させ、

この溶融ガラス塊を、成形型の凹部で受け、その際、この凹部に開口する細孔から、空気、不活性ガス等の気体を吹き出し、

溶融ガラス塊と成形型凹部の内面との間に気体の層を作り、溶融ガラス塊の少なくとも表面の一部が軟化点以下の温度に達するまで、溶融ガラス塊を前記凹部内面と実質的に非接触状態で凹部内に保持し、冷却することを特徴とするガラスプリフォームの製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスを精密プレス成形して得られたことを特徴とする光学製品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、精密プレス成形用光学ガラス並びにそれを用いたガラスプリフォームおよび光学製品に関する。さらに詳しくは、本発明は、高屈折率、高分散および低いガラス転移温度を有し、 $640^{\circ}\text{C}$ 以下の低温にて精密プレス成形が可能で、かつ精密プレス成形後に研削または研磨を必要としない超精密非球面レンズなどを作製するためのPbOを含まない精密プレス成形用光学ガラス、並びにそれを用いたガラスプリフォームおよび光学製品に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高屈折率、高分散の光学ガラスで作製される精密プレス非球面レンズなどは、光学設計上で非常に有効であるため、それらを作製するための精密プレス成形用光学ガラスに関する特許が、これまで数多く出願されている。しかしながら、これらの技術の多くは、精密プレス成形用金型の長寿命化を図るために、多量の酸化鉛を含有させたガラス組成とし、精密プレス温度を低温化にしたものである。

## 【0003】

例えば、特開平1-308843号公報には、重量%表示で、 $\text{SiO}_2$  15~50%、 $\text{PbO}$  30~58%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1~7%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~15%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~15%、ただし、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  3~25%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~15%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{TiO}_2$  0~10%、ただし、 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  0.1~20%、 $\text{ZrO}_2$  0~5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~10%、ただし $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1~10%、 $\text{ZnO}$  0~20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~15%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0~5%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0~5%、 $\text{CaO}$  0~10%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{BaO}$  0~9%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0~15%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{WO}_3$  0~5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~5%からなる精密プレス用光学ガラスが開示されている。また、特開平7-247135号公報には、重量%表示で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  10~35%、 $\text{PbO}$  25~54%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~18%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~14%、ただし、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  1~20%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0~22%、 $\text{WO}_3$  0~28%、ただし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{WO}_3$  5~35%である低融点光学ガラスが開示されている。



## 【0004】

しかしながら、精密プレス成形は、通常、金型の酸化を防ぐために不活性雰囲気あるいは弱還元雰囲気の下で行われており、ガラス成分中に酸化鉛が多量に含まれている前述のガラスなどを精密プレスした場合、ガラス表面にある酸化鉛が還元されガラス表面に金属鉛として析出してしまう。そして、それが精密プレス成形されたレンズ成形用の型材に付着するなどして精密プレス成形されたレンズの転写面の面精度が維持されないだけでなく、型に付着する金属鉛を取り除くメンテナンスが必要となり、量産化に不適當である。一方、多くの酸化鉛を含有する上記の特許に開示されているガラスの溶解においては、環境汚染が大きな問題となる。したがって、前述の特開平1-308843号公報および特開平7-247135号公報に開示されているガラスは、精密プレス用ガラスとして適當ではない。

## 【0005】

なお、現在市販されている光学ガラスの中には、特開昭62-3103号公報に開示されているような酸化鉛を含まずに軽量化した高屈折率高分散光学ガラスがあるが、これらのガラスは精密プレス成形用として使用された場合、精密プレス成形温度が一般に650℃以上と高く、精密プレス成形用型材の劣化が著しく、量産化するのは非常に困難となる。また、ガラス自体も不安定であるため、精密プレスの間にガラス中に結晶が析出しやすく、たとえ高温に耐える型材を使用したとしても、精密プレス光学製品の歩留まりが非常に悪くなるという問題が生じる。すなわち、精密プレス成形温度が高いほど型材の酸化や劣化の問題が生じるため、面精度の保持が難しくなることから精密プレス成形によるレンズの量産化が困難となる。

## 【0006】

したがって、精密プレス成形用高屈折率、高分散の光学ガラスの転移温度および屈伏点温度は、可能なかぎり低いことが要求される。特開平5-51233号公報には、重量%表示で、 $\text{SiO}_2$  10~20%、 $\text{GeO}_2$  3~15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~7%、かつ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計量が20~27%、 $\text{TiO}_2$  19~29%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  17~29%、 $\text{BaO}$  0~7%、かつN

$\text{b}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{BaO}$ の合計量が44～54%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～3%、 $\text{Na}_2\text{O}$  7～18%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～22%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  0～20%、かつ $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{Cs}_2\text{O}$ の合計量が24～33%の組成で、屈伏点温度550℃以下、屈折率が1.76以上、アッペ数が26.5以下で高屈折率高分散光学ガラスが開示されている。この特許に記載のガラスは低温化の目的は達成しているものの、多量の $\text{TiO}_2$ の使用によるガラスの着色や、量産化に際してのガラスの溶融性及び安定性などに問題があった。また、必須成分の $\text{GeO}_2$ は非常に高価な成分であるため、光学ガラスレンズの低コスト化には不適である。さらに、特開平5-51233号公報に記載のガラスは、液相温度が高く、軟化点付近での失透傾向も強いため、精密プレス用ガラスプリフォームの作製も困難であり、精密プレス用ガラスとしては適さない。

## 【0007】

通常のプレス成形は、ガラスの屈伏点温度よりおよそ20～60℃高い温度範囲で実施されるのが普通である。ガラスの屈伏点温度は600℃を超えると、プレス温度は620℃以上となるため、ガラスの表面に付着しているOHは型材と反応して分解してしまう。このような分解反応はプレス成形されたガラスレンズの表面に多数の泡を残すため、精密成形されたレンズの転写面の精度が維持されないばかりでなく、型材の表面にも傷をつけてしまうため量産化には不適當である。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、 $\text{PbO}$ を含まず、かつ高屈折率、高分散および低いガラス転移温度を有し、640℃以下の低温にて精密プレス成形が可能で、精密プレス成形後に研削または研磨を必要としない超精密非球面レンズなどを作製するための精密プレス成形用光学ガラス、並びにそれを用いたガラスプリフォームおよび光学製品を提供することを目的とするものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の屈折

率  $[n_d]$ 、アッベ数  $[\nu_d]$  および液相温度における粘性を有する光学ガラス、特定の屈折率  $[n_d]$ 、アッベ数  $[\nu_d]$  およびガラス転移温度  $[T_g]$  を有する光学ガラス、あるいは特定のガラス組成を有する光学ガラスにより、その目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 屈折率  $[n_d]$  が 1.75～2.0、アッベ数  $[\nu_d]$  が 20～28.5 であり、液相温度における粘性が  $0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上であることを特徴とする光学ガラス（以下、光学ガラス I と称す。）

(2) 屈折率  $[n_d]$  が 1.75～2.0、アッベ数  $[\nu_d]$  が 20～28.5 であり、ガラス転移温度  $[T_g]$  が  $540^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする光学ガラス（以下、光学ガラス II と称す。）

(3) モル%で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  15～30%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.5～15%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  5～25%、 $\text{WO}_3$  6～40% 並びに  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の中から選ばれる少なくとも 1 種 ( $\text{R}'_2\text{O}$ ) 4～45% および  $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$  および  $\text{SrO}$  から選ばれる少なくとも 1 種 ( $\text{RO}$ ) 0～30 モル% (30 モル% は含まず) を含み、かつ上記成分の合計含有量が 95% 以上であることを特徴とする光学ガラス（以下、光学ガラス III と称す。）

【0011】

(4) モル%で、 $\text{P}_2\text{O}_5$  15～30%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0.5～15%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  5～25%、 $\text{WO}_3$  6～40%、 $\text{TiO}_2$  10% 以下並びに  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の中から選ばれる少なくとも 1 種 ( $\text{R}'_2\text{O}$ ) 4～45% および  $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$  および  $\text{SrO}$  から選ばれる少なくとも 1 種 ( $\text{RO}$ ) 0～30 モル% (30 モル% は含まず) からなることを特徴とする光学ガラス（以下、光学ガラス IV と称す。）

(5) 上記 (1)～(4) の光学ガラスを熱間で成形してなるガラスプリフォーム、

(6) 上記 (1)～(4) の光学ガラスを用いてガラスプリフォームを製造する方法において、

流出パイプから流下する溶融ガラスを自然滴下させることによってあるいは切断刃で切断することによって、溶融ガラス塊を落下させ、

この溶融ガラス塊を、成型型の凹部で受け、その際、この凹部に開口する細孔から、空気、不活性ガス等の気体を吹き出し、

溶融ガラス塊と成型型凹部の内面との間に気体の層を作り、溶融ガラス塊の少なくとも表面の一部が軟化点以下の温度に達するまで、溶融ガラス塊を前記凹部内面と実質的に非接触状態で凹部内に保持し、冷却することを特徴とするガラスプリフォームの製造方法、および

(7) 上記(1)～(4)の光学ガラスを精密プレス成形して得られたことを特徴とする光学製品、

を提供するものである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の光学ガラスは、光学ガラスI～IVの4つの態様があり、各光学ガラスについて説明する。

光学ガラスIは、屈折率 $[n_d]$ が1.75～2.0、アッペ数 $[\nu_d]$ が20～28.5であり、液相温度における粘性が0.4Pa・s以上の光学ガラスである。この光学ガラスIにおいては、ガラス転移温度 $[T_g]$ は、通常540℃以下であるが、さらには520℃以下、510℃以下、490℃以下にすることができる。また、ガラスの屈伏点温度 $[T_s]$ は、通常580℃以下であるが、さらには570℃以下、560℃以下、550℃以下にすることができる。

#### 【0013】

光学ガラスIIは、屈折率 $[n_d]$ が1.75～2.0、アッペ数 $[\nu_d]$ が20～28.5であり、ガラス転移温度 $[T_g]$ が540℃以下の光学ガラスである。この光学ガラスIIにおいては、ガラス転移温度 $[T_g]$ は540℃以下であるが、さらには520℃以下、510℃以下、490℃以下にすることができる。また、ガラスの屈伏点温度 $[T_s]$ は、通常580℃以下であるが、さらには570℃以下、560℃以下、550℃以下にすることができる。さらに、液相温度における粘性は、通常0.4Pa・s以上である。

【0014】

上記光学ガラスI、IIにおいては、屈折率 $[n_d]$ が1.75～2.0、アッペ数 $[\nu_d]$ が20～28.5の範囲の光学定数を有するが、屈折率 $[n_d]$ を1.80～2.0、さらには1.83～2.0、1.83～1.9の範囲にすることができ、また、アッペ数 $[\nu_d]$ を23～28の範囲にすることができる。

【0015】

この光学ガラスI、IIは、一般にモル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%並びに $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ の中から選ばれる少なくとも1種( $R'_2O$ ) 4～45%および $BaO$ 、 $ZnO$ および $SrO$ から選ばれる少なくとも1種( $RO$ ) 0～30モル% (30モル%を含まず)を含み、かつ上記成分の合計含有量が95%以上であるガラス組成を有している。

【0016】

本発明の光学ガラスIIIは、上記の光学ガラスI、IIと同様のガラス組成を有するものである。

本発明の光学ガラスIVは、モル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%、 $TiO_2$  10%以下並びに $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ の中から選ばれる少なくとも1種( $R'_2O$ ) 4～45%および $BaO$ 、 $ZnO$ および $SrO$ から選ばれる少なくとも1種( $RO$ ) 0～30モル% (0モル%および30モル%は含まず)からなるガラス組成を有している。

【0017】

光学ガラスIVの特に好ましい組成は、モル%で、 $P_2O_5$  15～30%、 $B_2O_3$  0.5～15%、 $Nb_2O_5$  5～25%、 $WO_3$  6～40%、 $BaO$  0～25%、 $ZnO$  0～15%、 $TiO_2$  0～10% (0%は含まず)並びに $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ の中から選ばれる少なくとも1種( $R'_2O$ ) 4～45%からなるものである。

【0018】

前記光学ガラスI～IVにおいて、 $P_2O_5$ は、ガラスの網目構造の形成物であり

、ガラスに製造可能な安定性を持たせるための必須成分である。しかし、 $P_2O_5$ の含有量は30モル%を超えると、ガラスのT<sub>g</sub>温度や屈伏点温度の上昇、屈折率の低下、及びアッペ数の向上を招くのに対し、15モル%未満では、ガラスの失透傾向が強くなりガラスが不安定となるので、 $P_2O_5$ の含有量は15～30モル%の範囲とする。好ましくは16～27モル%の範囲である。

## 【0019】

$B_2O_3$ は、本発明のガラスの必須成分であり、ガラスの溶融性の向上やガラスの均質化に非常に有効な成分であると同時に、少量の $B_2O_3$ の導入でガラス内部にあるOHの結合性を変え、プレス時にガラスを発泡させない非常に有効な成分である。しかし、 $B_2O_3$ は15モル%より多く導入すると、高屈折率を保つために多量の $Nb_2O_5$ を導入したガラスが非常に不安定となるのに対し、その含有量が0.5モル%より少なくなると、精密プレス成形のときにガラスが発泡しやすくなるので、その含有量は0.5～15モル%の範囲とする。好ましくは1～13モル%の範囲である。

## 【0020】

$Nb_2O_5$ は本発明の必須成分であり、 $PbO$ を使用せずにガラスに高屈折率・高分散などの特性を持たせるために欠かせない、本発明中で非常に重要な働きをする成分である。しかし、その含有量が25モル%を超えると、ガラスの転移温度や屈伏点温度が高くなり、安定性も悪化し、高温溶解性も悪くなる一方、ガラスが精密プレス時に発泡や着色しやすくなるという欠点がある。これに対し、その含有量が5モル%より少なくなると、ガラスの屈折率が低下し、分散も小さくなるので、 $Nb_2O_5$ の含有量は5～25モル%の範囲とする。好ましくは10～25モル%の範囲、より好ましくは12～22モル%の範囲である。

## 【0021】

$WO_3$ は本発明の必須成分であり、 $PbO$ を使用することなしに低融点で、しかも高屈折率高分散特性をガラスに与えることのできる、本発明中で最も有効な成分である。 $WO_3$ はアルカリ金属酸化物と同様にガラスの転移温度や屈伏点温度を下げる働きを示し、また、屈折率を上げる効果があり、かつ、ガラスと型材との濡れ性を抑制する効果があるため、精密プレス成形の際にガラスの型離れが

非常によくなり、溶融ガラスの流出パイプへの濡れ上がりも抑制できるという効果を有する。しかし、その含有量が40モル%を超えると、ガラスが着色しやすくなる一方、ガラスの高温粘性も低くなるので、精密プレス用ガラスプリフォームの作製が難しくなるのに対し、6モル%未満ではガラスの転移温度や屈伏点温度が高くなり、精密プレス時にガラスが発泡しやすくなるので、その含有量は6～40モル%の範囲とする。好ましくは6～30モル%、より好ましくは6～22モル%、さらに好ましくは9～20モル%である。

## 【0022】

RO成分としてのBaOはガラスの屈折率を高め、耐失透性を向上させ、液相温度を低下させるための成分であるが、同時にガラス液相温度における粘性を高める成分でもあるため、その含有量は適宜選択することができる。しかし、BaOの含有量が25モル%を超えると、ガラスが不安定となるばかりでなく、ガラスの化学的耐久性も悪化するので、BaOの含有量は0～25モル%の範囲が好ましい。また、プレス温度をより低くするためにガラス転移点を低くしたいときには、0～22モル%がより好ましく、0～19モル%がさらに好ましい。ただし、BaOは少量でも耐失透性を向上させる効果があるため、ガラスの安定性を考慮すれば、好ましくは2～25モル%、より好ましくは4～22モル%、特に好ましくは5～19モル%である。

## 【0023】

また、耐失透性の観点からは、BaOを後述する $R'_2O$  ( $Li_2O + Na_2O + K_2O$ ) 成分で置き換えることもでき、その場合、BaOと $R'_2O$ 成分との合量は10～55モル%が好ましく、25～50モル%がより好ましい。

## 【0024】

$R'_2O$ として、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ および $K_2O$ の中から選ばれる少なくとも1種を含むが、これらの成分は、いずれもガラスの耐失透性をよくし、屈伏点温度や液相温度を低下させ、ガラスの高温溶融性をよくするために導入される成分である。そのため、 $Li_2O$ と $Na_2O$ はそれぞれ2モル%以上導入することが好ましい。しかし、 $Li_2O$ と $Na_2O$ をそれぞれ30モル%より多く導入すると、ガラスの安定性が悪くなるばかりでなく、目的とする高屈折率、高分散特性が得ら

れなくなる。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、それぞれ2～30モル%がよい。好ましくは、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量は5～25モル%、より好ましくは5～20モル%である。特に $\text{Li}_2\text{O}$ は屈折率を上げる作用を有するため、本発明のガラスには好適であり、8～20モル%がより好ましく、特に10～20モル%が好ましい。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は3～25モル%、より好ましくは3～22モル%、さらに好ましくは3～20モル%であり、最も好ましくは5～13モル%である。また、アルカリ金属酸化物をあまり多く導入すると、ガラスの安定性が悪くなるばかりでなく、目的とする高屈折率・高分散特性が得られなくなる。したがって、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量は15モル%以下が好ましく、より好ましくは0～8モル%、特に好ましくは1～5モル%である。

この $\text{R}'_2\text{O}$ の含有量は4～45モル%であり、好ましくは8～45モル%、より好ましくは15～45モル%であり、さらに好ましくは18～43モル%であり、特に好ましくは19～40モル%である。

## 【0025】

本発明の光学ガラスI、IIおよびIIIとしては、前記必須成分に加え、さらに任意成分として、モル%で、 $\text{TiO}_2$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～12%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  0～15%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～1%および $\text{As}_2\text{O}_3$  0～1%を含み、かつ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{WO}_3$ と $\text{TiO}_2$ との合計含有量が25～45%、 $\text{BaO}$ と $\text{ZnO}$ と $\text{SrO}$ との合計含有量が5～25%および $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ との合計含有量が4～35%であって、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ および $\text{As}_2\text{O}_3$ の合計含有量が95%以上であるものが好ましい。

## 【0026】

$\text{TiO}_2$ はガラスの屈折率を高め、耐失透性を向上させる効果を有する任意成分であるが、その含有量が10モル%を超えると、ガラスの耐失透性は急激に悪化し、屈伏点温度も液相温度も急上昇し、精密プレス時にガラスが着色しやすくなるので、その含有量は10モル%以下が好ましく、より好ましくは9モル%以下、さらに好ましくは2～9モル%である。なお、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の



合計含有量は、45モル%を超えると高屈折率高分散の特性が得られるが、溶解したガラスが着色し、耐失透性も悪化するのに対し、その合計含有量が25モル%より少なくなると、目的とする屈折率及び分散などの光学特性が得られなくなるので、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の合計含有量は25～45モル%の範囲が好ましく、より好ましくは27～42モル%、さらに好ましくは30～40モル%の範囲である。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の含有量は10～29モル%、 $\text{WO}_3$ の含有量は3～30モル%が好ましい。

## 【0027】

RO成分としてのZnOはガラスの屈折率や分散を高めるために導入される任意成分で、少量のZnOの導入でガラスの転移温度や屈伏点温度または液相温度を低下させる効果もある。しかし、多量に導入すると、ガラスの耐失透性が著しく悪化し、液相温度も逆に高くなる恐れがあるため、その含有量は15モル%以下が好ましく、より好ましくは13モル%以下、さらに好ましくは3～10モル%である。

## 【0028】

RO成分としてのSrOは本発明の任意成分であり、少量のSrOをガラスに導入すると、ガラスの液相温度の低下、安定性の向上に効果があるが、10モル%を超えて多く導入すると、目的とする高屈折率・高分散特性が得られず、かつ耐失透性も悪くなる。このため、SrOの含有量は10モル%以下が好ましく、より好ましくは8モル%以下である。ただし、BaOとZnOとSrOとの合計含有量が30モル%以上になると、ガラスの安定性も悪化し、屈伏点温度も液相温度も上昇するので、目的とする低屈伏点温度化や低液相温度化が達成できなくなる。したがって、その合計含有量は5～25モル%の範囲が好ましく、より好ましくは6～23モル%、さらに好ましくは10～20モル%である。

## 【0029】

任意成分である $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、適量添加によりガラスの液相温度における粘性の向上やガラスの耐久性の改善に効果があるが、5モル%を超えるとガラスが溶けにくくなる一方、屈伏点温度や液相温度も高くなる。したがって、その含有量は5モル%以下が好ましく、より好ましくは4モル%以下である。

## 【0030】

$\text{As}_2\text{O}_3$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3$ はガラスの清澄剤として有効である。しかし、いずれも1モル%を超えて添加すると、精密プレス時にガラスが発泡しやすくなるので、その含有量は1モル%以下が好ましく、ガラス溶融時の泡が溶融技術で解決できるのであれば、含有しないことが好ましい。

## 【0031】

本発明の光学ガラスにおいては、前記の必須成分と任意成分との合計含有量は、95モル%以上であることが好ましい。さらに、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{Cs}_2\text{O}$ などの成分を、本発明の目的が損なわれない程度であれば、5モル%まで導入することが可能である。

## 【0032】

本発明の光学ガラスIVは、前記必須成分と共に、さらに前記任意成分の中から $\text{ZnO}$  12%以下および $\text{TiO}_2$  10%以下を含むものであって、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{WO}_3$ と $\text{TiO}_2$ の合計含有量は、25~45モル%が好ましく、より好ましくは27~42モル%、さらに好ましくは30~40モル%である。一方、 $\text{BaO}$ と $\text{ZnO}$ の合計含有量は5~25モル%が好ましく、より好ましくは6~23モル%、さらに好ましくは10~20モル%の範囲である。

## 【0033】

本発明の低融点、高屈折率・高分散光学ガラスの原料としては、 $\text{P}_2\text{O}_5$ については $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、メタリン酸塩、五酸化二磷など、 $\text{B}_2\text{O}_3$ については $\text{HBO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ などを用い、他の成分については炭酸塩、硝酸塩、酸化物などを適宜に用いることが可能である。これらの原料を所定の割合に秤取し、混合して調合原料とし、これを1000~1250℃程度に加熱した溶解炉に投入し、溶解・清澄・攪拌し、均質化してから鋳型に鋳込み徐冷することにより、本発明の低融点、高屈折率・高分散光学ガラスを得ることができる。

## 【0034】

本発明の光学ガラスIII、IVは、前記のガラス組成とすることにより、屈折率 $[n_d]$ を1.75~2.0、さらには1.80~2.0、1.83~2.0、

1. 83~1. 9にすることができ、また、アッベ数  $[v_d]$  を 20~28. 5、さらには 23~28にすることができる。一方、ガラスの屈伏点温度  $[T_s]$  を 580℃以下、さらには 570℃以下、560℃以下、550℃以下にすることができ、またガラス転移温度  $[T_g]$  を 540℃以下、さらには 520℃以下、510℃以下、490℃以下にすることができる。

この光学ガラスIII、IVにおいては、液相温度における粘性を 0. 4 Pa · s 以上とすることができる。

【0035】

本発明の光学ガラスI~IVは、液相温度が通常970℃以下であり、そして、プリフォーム成形に適した粘性においても安定したガラス状態が保たれるため、プリフォームを熱間で成形することができる。熱間で成形する方法としては、溶融させたガラスを滴下または流下させ、これを気体を介して受け型で受けた後、所望の形状、たとえば球形又は扁平球形に成形する方法がある。

【0036】

滴下させる場合、滴下可能な粘度、例えば1~3 Pa · sに粘度調整し、これを滴下することで球形のプリフォームが得られる。滴下したガラスは落下中に固化させてもよく、あるいは噴出する気体上に浮上させ、回転させながら固化させてもよい。

【0037】

また、流下させる場合は、本ガラスを流出パイプから流下させたのちガラスを切断し、該流下するガラスを気体を介して受け型で受けたのち、該ガラスを球又は扁平球に成形し、固化させることにより得られる。このとき流下させたガラスは、切断刃を用いずに切断することが好ましく、たとえばそのような方法として流下するガラスを受け型で受けた後、受け型を降下させることにより切断することができる。このように流下するガラスをプリフォームに成形する場合の流下するガラスの粘度としては、3~60 Pa · sが好ましい。

【0038】

本発明の方法によれば、流出パイプから流下する溶融ガラスを自然滴下させることによってあるいは切断刃で切断することによって、溶融ガラス塊を落下させ

、この溶融ガラス塊を、成形型の凹部で受け、その際、この凹部に開口する細孔から、空気、不活性ガス等の気体を吹き出し、溶融ガラス塊と成形型凹部の内面との間に気体の層を作り、溶融ガラス塊の少なくとも表面の一部が軟化点以下の温度に達するまで、溶融ガラス塊を前記凹部内面と実質的に非接触状態で凹部内に保持し、冷却することにより、ガラスプリフォームを効率よく製造することができる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の光学製品は、上記の本発明の高屈折率・高分散光学ガラスを精密プレスすることにより得られる。精密プレスの方法及び装置は、公知のものを用いることができ、条件はガラスの組成及び物性などを考慮して適宜に選択できる。さらに好ましい光学製品は、本発明の低融点光学ガラスを非球面精密プレスすることにより得られる非球面レンズである。精密プレスは、例えば、図 1 に示すようなプレス装置を用いて行うことができる。

## 【 0 0 4 0 】

図 1 は、精密プレス成形装置の 1 例の概略を示す断面図である。この図 1 に示す装置は、支持棒 9 上に設けた支持台 1 0 上に、上型 1、下型 2 及び案内型 3 からなる成形鑄型を載置したものを、外周にヒーター 1 2 を巻き付けた石英管 1 1 中に設けたものである。本発明の高屈折率・高分散光学ガラスからなる被成形ガラスプリフォーム 4 は、例えば、直径 2 ～ 2 0 m m 程度の球状物や楕円形球状物であることができる。球状物や楕円形球状物の大きさは、最終製品の大きさを考慮して適宜に決定される。

## 【 0 0 4 1 】

被成形ガラスプリフォーム 4 を下型 2 及び上型 1 の間に設置した後、ヒーター 1 2 に通電して石英管 1 1 内を加熱する。成形鑄型内の温度は、下型 2 の内部に挿入された熱電対 1 4 によりコントロールされる。加熱温度は被成形ガラスプリフォーム 4 の粘度が精密プレスに適した、例えば約 1 0 . 8 P a · s 程度になる温度とする。所定の温度となった後に、押し棒 1 3 を降下させて上型 1 を上方から押して成形鑄型内の被成形ガラスプリフォーム 4 をプレスする。プレスの圧力及び時間は、ガラスの粘度などを考慮して適宜に決定できる。例えば、圧力は 5

～15MPa程度の範囲、時間は10～300秒とすることができる。プレスの後、ガラスの転移温度まで徐冷し、次いで室温まで急冷し、成形鑄型から成形物を取り出すことで、本発明の光学製品を得ることができる。

【0042】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0043】

実施例1～67

まず、各ガラス成分の原料として、それぞれ相当する酸化物、フッ化物、水酸化物、炭酸塩および硝酸塩を使用し、表1～表5に示す組成のガラスが得られるように秤量し、十分に混合したのち、白金坩堝に投入して電気炉で1000～1250℃で溶融し、攪拌して均質化を図り、清澄してから適当な温度に予熱した金型に鑄込んだ後、ガラスの転移温度まで冷却してから直ちにアニール炉に入れ、室温まで徐冷することにより、光学ガラスを製造した。

【0044】

得られた光学ガラスについて、屈折率 $[n_d]$ 、アッペ数 $[\nu_d]$ 、転移温度 $[T_g]$ 、屈伏点温度 $[T_s]$ 、液相温度 $[L.T.]$ 、この液相温度における粘性および着色性を、以下のようにして測定した。これらの結果を表1～表6に示す。

【0045】

(1) 屈折率 $[n_d]$  およびアッペ数 $[\nu_d]$

徐冷降温速度を $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ にして得られた光学ガラスについて測定した。

(2) 転移温度 $[T_g]$  および屈伏点温度 $[T_s]$

熱膨張測定機を用い、昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。

(3) 液相温度 $[L.T.]$

$400\sim 1050^{\circ}\text{C}$ の温度勾配のついた失透試験炉に30分間保持し、倍率80倍の顕微鏡により結晶の有無を観察し、液相温度を測定した。

(4) 液相温度における粘性

回転円筒法 (Margules法) [成瀬省著「ガラス工学」(共立出版)] により、液相温度における粘度を測定した。

【 0 0 4 6 】

比較例 1 ～ 3

比較例 1 ～ 3 は、それぞれ特開昭 5 5 - 3 7 5 0 0 号公報に記載の実施例 9、特開昭 5 6 - 4 0 0 9 4 号公報に記載の実施例 4、特開平 5 - 5 1 2 3 3 号公報に記載の実施例 1 である。これらのガラスを比較例として示した。これらのガラスの特性を、実施例と同様にして測定した。その結果を表 6 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

表1 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P205	25.0	25.0	20.0	20.0	20.0	17.0	17.0	18.0	20.0	20.0	23.0	22.0	22.0
B203	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Al2O3							2.0						
Li2O	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Na2O	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0	9.0
K2O	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
SrO									2.0				
BaO	16.0	14.0	15.0	15.0	15.0	18.0	16.0	10.0	6.0	8.0	8.0	10.0	10.0
ZnO								7.0	7.0	7.0	6.0	5.0	5.0
R0	16.0	16.0	15.0	15.0	15.0	18.0	16.0	17.0	15.0	15.0	14.0	15.0	15.0
TiO2			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0			5.0
Nb2O5	23.0	23.0	20.0	15.0	10.0	12.0	12.0	12.0	17.5	15.0	17.5	17.5	15.0
W03	6.0	6.0	10.0	15.0	20.0	18.0	18.0	18.0	17.5	15.0	17.5	17.5	15.0
BaF2		2.0											
合計量	116.0	114.0	115.0	115.0	115.0	118.0	116.0	117.0	115.0	115.0	114.0	115.0	115.0
R' 20	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	23.0	23.0	23.0
BaO+R' 20	41.0	39.0	40.0	40.0	40.0	43.0	41.0	35.0	31.0	33.0	31.0	33.0	33.0
TiO2+Nb2O5+W03	29.0	29.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
転移温度(℃)	516	505	508	492	475	466	463	455	467	467	486	487	485
屈伏点温度(℃)	569	556	559	541	528	514	512	502	512	516	533	534	533
液相温度(℃)	960	960	950	899	820	880	890	880	945	916	919	923	896
屈折率(nd)	1.82159	1.81971	1.85952	1.83263	1.80631	1.82606	1.82548	1.83019	1.84748	1.84253	1.83865	1.84227	1.83716
アッペ数(vd)	25.62	25.66	23.68	24.89	26.34	26.09	25.91	24.78	24.01	23.83	24.06	24.24	24.08
液相温度における 粘性(Pa·s)	0.4	0.4	0.2	0.4	1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4

(注) R' 20=Li2O+Na2O+K2O

R0=SrO+BaO+ZnO

【 0 0 4 8 】

【表 2】

表 2 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)

実施例	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
P205	20.0	20.0	21.0	22.0	22.0	22.0	22.0	24.0	24.0	24.0	24.0	25.0	24.0
B203	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.5	3.0	5.0	3.0	3.0
Al2O3													
Li2O	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	9.0	12.0	12.0	12.0
Na2O	10.0	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	12.0	9.0	8.0	7.0
K2O	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
SrO													
BaO	15.0	12.0	14.0	13.0	10.0	15.0	9.0	10.0	8.0	8.0	8.0	8.0	11.0
ZnO		3.0			5.0		6.0	5.0	7.0	7.0	5.0	8.0	6.5
R0	15.0	15.0	14.0	13.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	13.0	16.0	17.5
TiO2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5
Nb2O5	19.0	18.0	20.0	20.0	18.0	19.0	19.5	18.0	18.5	19.0	18.5	19.0	18.0
W03	11.0	12.0	10.0	10.0	12.0	11.0	15.5	12.0	11.0	11.0	11.5	10.0	12.0
BaF2													
合計量	115.0	115.0	114.0	113.0	115.0	115.0	115.0	115.0	115.0	115.0	113.0	116.0	117.5
R' 20	25.0	25.0	25.0	25.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	22.0	21.0
BaO+R' 20	40.0	37.0	39.0	38.0	33.0	38.0	32.0	33.0	31.0	31.0	31.0	30.0	31.0
TiO2+Nb2O5+W03	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	34.5	35.0	35.0	34.0	34.5
転移温度(℃)	502	490	511	508	495	511	492	503	498	507	503	509	508
屈伏点温度(℃)	551	542	566	559	548	563	543	556	549	559	554	564	558
液相温度(℃)	940	935	938	928	917	924	940	910	918	923	941	950	921
屈折率(nd)	1.85408	1.85282	1.85502	1.85059	1.85241	1.85176	1.85315	1.84590	1.83771	1.84817	1.84620	1.84832	1.84903
アッペ数(vd)	23.88	23.70	23.63	23.59	23.40	23.85	23.63	23.54	23.26	23.27	23.27	23.29	23.55
液相温度における 粘性(Pa·s)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.9	1	0.7	0.6	0.9

(注) R' 20=Li2O+Na2O+K2O  
R0=SrO+BaO+ZnO

【0049】



【表 3】

表 3 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)

実施例	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
P205	23.6	23.6	21.1	20.3	21.0	18.7	18.4	18.4	18.4	17.8	17.4	17.0	18.1
B203	4.4	4.4	6.0	4.3	4.4	7.5	6.0	6.0	4.4	4.3	4.2	4.1	5.8
Al2O3													
Li2O	10.5	13.1	13.2	12.8	13.1	13.4	13.2	15.9	15.7	15.3	14.9	14.6	12.9
Na2O	10.0	7.4	7.5	7.2	10.0	7.6	10.2	7.5	10.0	9.8	9.5	9.3	7.3
K2O	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.5	2.4	2.6
SrO													
BaO	16.7	16.7	16.9	21.4	16.7	17.1	16.9	16.9	16.7	16.3	15.9	15.5	16.5
ZnO													
RO	16.7	16.7	16.9	21.4	16.7	17.1	16.9	16.9	16.7	16.3	15.9	15.5	16.5
TiO2													
Nb2O5	16.5	16.5	16.7	16.1	16.5	16.9	16.7	16.7	16.5	13.5	10.7	8.0	16.2
W03	15.7	15.7	15.9	15.3	15.7	16.1	15.9	15.9	15.7	20.4	24.9	29.1	20.6
BaF2													
合計量	100.0	116.7	100.0	100.0	100.0	117.1	100.0	100.0	100.0	116.3	115.9	115.5	100.0
R' 20	23.1	23.1	23.4	22.5	25.7	23.7	26.0	26.0	28.4	27.6	26.9	26.3	22.8
BaO+R' 20	39.8	39.8	40.3	43.9	42.4	40.8	42.9	42.9	45.1	43.9	42.8	41.8	39.3
TiO2+Nb2O5+W03	32.2	32.2	32.6	31.4	32.2	32.9	32.6	32.6	32.2	33.9	35.6	37.1	36.9
転移温度(℃)	511	510	502	506	494	495	488	488	476	469	461	456	493
屈伏点温度(℃)	561	556	548	551	548	540	530	536	521	515	503	495	540
液相温度(℃)	880	892	905	918	909	927	934	936	950	903	865	833	938
屈折率(nd)	1.80963	1.81467	1.82462	1.82386	1.81934	1.83378	1.82803	1.83302	1.82707	1.82118	1.81597	1.81143	1.85328
アッペ数(vd)	26.56	26.44	26.10	26.97	26.37	25.67	26.03	25.89	26.06	26.77	27.11	27.46	24.83
液相温度における 粘性(Pa·s)	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4	0.6	0.1

(注) R' 20=Li2O+Na2O+K2O  
RO=SrO+BaO+ZnO

【 0 0 5 0 】

【表 4】

表 4 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)

実施例	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
P205	17.4	19.2	16.0	16.5	15.8	16.3	23.0	22.8	20.0	21.2	22.4	22.7	23.6
B203	4.2	7.7	6.9	2.6	1.3	1.3	1.4	0.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
Al2O3													
Li2O	12.4	13.8	13.8	14.1	13.6	13.9	10.2	13.1	14.1	13.7	13.0	13.6	11.8
Na2O	7.0	10.6	8.8	9.0	8.7	11.2	12.4	12.3	12.1	12.4	12.5	12.7	12.7
K2O	2.5	2.8	2.3	2.3	2.3	2.3	2.6	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6
SrO													
BaO	15.9	12.1	14.7	15.0	14.5	10.2	11.1	11.0	10.8	11.1	11.2	11.4	11.4
ZnO							5.1						
R0	15.9	12.1	14.7	15.0	14.5	19.2	16.2	11.0	10.8	11.1	11.2	11.4	11.4
TiO2								5.1	5.0	5.1	5.2	5.3	5.3
Nb2O5	15.7	17.3	5.3	7.7	7.5	7.7	18.8	17.4	14.1	17.1	18.6	19.7	20.6
W03	24.9	16.5	32.2	32.8	36.3	37.1	15.4	15.3	20.0	15.4	13.0	10.5	10.5
BaF2													
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
R' 20	22.0	27.1	24.9	25.4	24.6	27.5	25.2	28.0	28.7	28.6	28.1	28.9	27.2
BaO+R' 20	37.9	39.2	39.6	40.4	39.1	37.7	36.3	39.0	39.5	39.7	39.3	39.3	40.3
TiO2+Nb2O5+W03	40.5	33.8	37.4	40.6	43.8	44.8	34.1	37.7	39.1	37.6	36.7	35.5	36.3
転移温度(℃)	495	485	452	458	461	454	499	511	484	500	510	512	525
液相温度(℃)	540	529	491	499	502	492	548	560	529	545	556	558	577
液相温度(℃)	928	921	790	840	863	869	939	919	903	929	935	942	942
屈折率(nd)	1.87201	1.82954	1.80764	1.83131	1.84927	1.84584	1.83549	1.84497	1.84530	1.85101	1.84733	1.84587	1.85072
アッペ数(vd)	23.92	25.23	27.75	26.26	25.22	24.65	24.62	23.64	23.90	23.47	23.58	23.67	23.32
液相温度における 粘性(Pa·s)	0.2	0.3	1	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4

(注) R' 20=Li2O+Na2O+K2O  
R0=SrO+BaO+ZnO

【 0 0 5 1 】

【表 5】

表 5 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)

実施例	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
P205	23.7	23.7	24.1	24.3	24.1	24.1	24.1	24.0	24.0	22.0	20.0
B203	2.5	2.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	3.0	3.0	3.0	3.0
Al2O3											
Li2O	11.9	12.3	12.6	12.1	12.6	14.2	12.6	12.0	16.0	16.0	15.0
Na2O	5.7	8.2	7.3	7.3	7.3	5.7	7.3	7.0	10.0	18.0	20.0
K2O	2.5							2.0	2.0	8.0	7.0
SrO											
BaO	15.6	15.6	15.4	16.1	13.8	13.8	12.2	11.0	5.0		2.0
ZnO	4.9	4.9	4.9	4.8	6.5	6.5	8.1	6.5	5.0		
R0	20.5	20.5	20.3	20.9	20.3	20.3	20.3	17.5	10.0	0.0	2.0
TiO2	4.9	4.9	4.9	4.8	4.9	4.9	4.9	4.5	5.0	5.0	5.0
Nb2O5	17.6	17.2	16.6	16.5	16.6	16.6	16.6	18.0	18.0	18.0	18.0
W03	10.7	10.7	13.0	12.9	13.0	13.0	13.0	12.0	12.0	10.0	10.0
BaF2											
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
R'20	20.1	20.5	19.8	19.4	19.8	19.8	19.8	21.0	28.0	42.0	42.0
BaO+R'20	35.7	36.1	35.2	35.5	33.6	32.0	32.0	32.0	33.0	42.0	44.0
TiO2+Nb2O5+W03	33.2	32.8	34.4	34.3	34.4	34.4	34.4	34.5	35.0	33.0	33.0
転移温度(℃)	522	518	521	524	518	517	513	507	486	446	441
屈伏点温度(℃)	575	569	576	577	570	570	566	564	548	495	490
液相温度(℃)	923	915	932	935	921	924	925	925	905	880	880
屈折率(nd)	1.84407	1.84373	1.84842	1.84835	1.85019	1.85313	1.85202	1.8505	1.84151	1.80851	1.81741
アッペ数(vd)	24.44	24.60	24.28	24.42	24.06	24.00	23.85	23.66	23.25	23.50	23.92
液相温度における 粘性(Pa·s)	0.7	0.8	0.9	0.8	1	1	0.9	0.9	0.9	7.5	7.5

(注) R'20=Li2O+Na2O+K2O  
R0=SrO+BaO+ZnO

【0 0 5 2】

【表 6】

表 6 実施例のガラス組成及びその特性 (モル%)									
実施例	64	65	66	67	比較例 1 (wt%)	比較例 2 (wt%)	比較例 3 (wt%)		
P205	24.0	24.0	24.0	24.0	25.9	34.0	GeO <sub>2</sub> =7.0		
B203	3.0	3.0	4.0	3.0	7.3		5.0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					MgO=0.77		SiO <sub>2</sub> =12.0		
Li <sub>2</sub> O	16.0	16.0	18.0	12.0	CaO=1.18		1.3		
Na <sub>2</sub> O	15.0	10.0	14.0	7.0	PbO=15.55		10.7		
K <sub>2</sub> O	7.0	2.0	2.0	2.0	8.3		7.5		
SrO					0.4		Cs <sub>2</sub> O=8.5		
BaO		5.0		11.0	1.6		3.3		
ZnO	2.0	5.0		6.5	0.3	43.0			
R <sub>0</sub>	2.0	10.0	0.0	17.5					
TiO <sub>2</sub>	5.0	5.0	8.0	4.5			25.7		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18.0	18.0	20.0	18.0	38.7	23.0	19.0		
W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	12.0	10.0	12.0					
BaF <sub>2</sub>									
合計量	100.0	100.0	100.0	100.0					
R' 20	38.0	28.0	34.0	21.0					
BaO+R' 20	38.0	33.0	34.0	33.0					
TiO <sub>2</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.0	35.0	38.0	34.5					
転移温度 (°C)	452	486	493	507					
屈伏点温度 (°C)	506	548	545	564	617	583	520		
液相温度 (°C)	890	905	930	925	1020	1100	1050		
屈折率 (nd)	1.81522	1.84151	1.84937	1.8605	1.78750	1.75550	1.80550		
アッペ数 (vd)	23.45	23.25	21.96	23.66	26.70	33.40	25.20		
液相温度における 粘性 (Pa·s)	8	8.5	9	9.1		S55-37500	H5-51233		

(注) R' 20=Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O  
R<sub>0</sub>=SrO+BaO+ZnO

【 0 0 5 3 】

以上の結果、実施例のガラスは、いずれも屈折率 [nd] が 1.75～2.00、アッペ数 [vd] が 20～28.5 の範囲にあることを確認した。また、いずれのガラスも転移温度 [T<sub>g</sub>] が 530℃ 以下、屈伏点温度 [T<sub>s</sub>] が 580℃ 以下、液相温度 [L.T.] が 970℃ 以下であり、精密プレスに適し、耐失透性に優れていることを確認した。(さらに、液相温度における粘性は 0.4 Pa・s 以上のものもあった。)

これに対し、比較例のガラスは、液相温度 [L.T.] が 1000℃ 以上と高く、屈伏点温度 [T<sub>s</sub>] も、比較例 1 および比較例 2 では、580℃ より高く、量

産に適さないものであった。

【 0 0 5 4 】

#### 実施例 6 8

実施例 1 ～ 6 7 で得られたガラスを、図 1 に示すプレス装置を用いた非球面精密プレスすることにより非球面レンズを得た。直径 2 ～ 2 0 m m の球状物とした実施例のガラスを下型 2 および上型 1 の間に設置した後、石英管 1 1 内を窒素雰囲気としてヒーター 1 2 に通電して石英管 1 1 内を加熱した。成形鑄型内の温度を被成形ガラス塊の粘度が約 1 0 . 8 P a · s となる温度とした後、この温度を維持しつつ、押し棒 1 3 を降下させて上型 1 を押して成形鑄型内の被成形ガラス塊をプレスした。プレスの圧力は 8 M P a 、プレス時間は 3 0 秒間とした。プレスの後、プレスの圧力を解除し、非球面プレス成形されたガラス成形体を下型 2 および上型 1 と接触させたままの状態に移温度まで徐冷し、次いで室温付近まで急冷して非球面に成形されたガラスを成形鑄型から取り出した。得られた非球面レンズは、きわめて精度の高いレンズであった。

【 0 0 5 5 】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、高屈折率・高分散特性を有し、ガラスの転移温度が 5 3 0 ° C 以下、屈伏点温度が 5 8 0 ° C 以下、液相温度が 9 7 0 ° C 以下で耐失透性を有しており、かつ成形性に優れた低融点光学ガラスを提供することができる。さらに、本発明の光学ガラスを用いることにより、精密プレス用型材の寿命を伸ばすことができ、安定して精密プレスを行うことができる。また、本発明の低融点光学ガラスを用いて精密プレスすることで、非球面レンズ等の光学製品を得ることもできる。本発明のガラスは普通の光学ガラスとしても使用できる。以上説明したように、本発明の精密プレス成形用光学ガラスは産業上非常に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

精密プレス成形装置の 1 例の概略を示す断面図である。

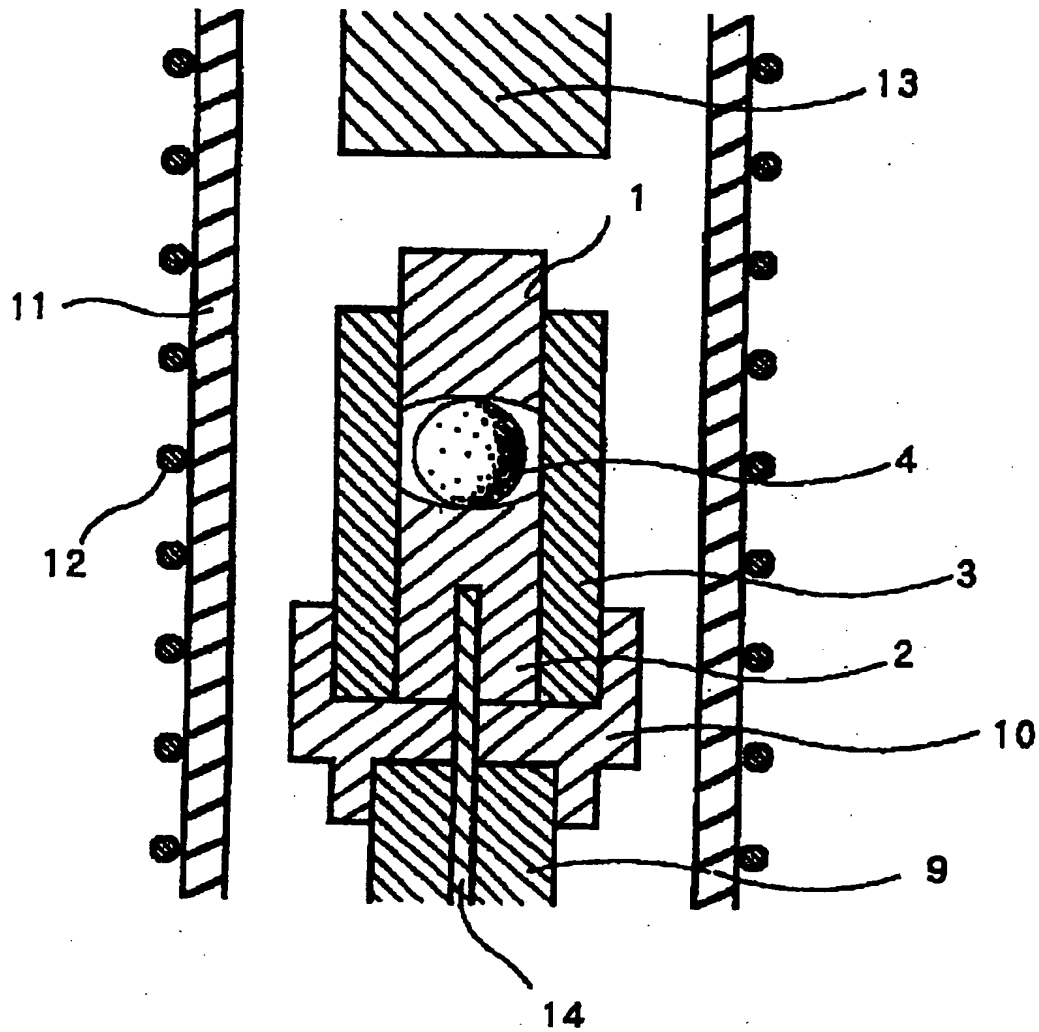
#### 【符号の説明】

1 上型

- 2 下型
- 3 案内型
- 4 被成形ガラスプリフォーム
- 1 0 支持台
- 1 1 石英管
- 1 3 押し棒

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $PbO$  を含まず、かつ高屈折率、高分散および低いガラス転移温度を有し、低温にて精密プレス成形が可能で、着色も少ない精密プレス成形用光学ガラス、およびそれを用いた光学製品を提供する。

【解決手段】 屈折率が  $1.75 \sim 2.0$ 、アッベ数が  $20 \sim 28.5$ 、液相温度における粘性が  $0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上の光学ガラス、屈折率が  $1.75 \sim 2.0$ 、アッベ数が  $20 \sim 28.5$ 、ガラス転移温度が  $540^\circ\text{C}$  以下の光学ガラス、モル%で、 $P_2O_5$   $15 \sim 30\%$ 、 $B_2O_3$   $0.5 \sim 15\%$ 、 $Nb_2O_5$   $5 \sim 25\%$ 、 $WO_3$   $6 \sim 40\%$ 、 $BaO$   $5 \sim 25\%$ 、 $R'_2O$   $4 \sim 35\%$  を含み、かつ上記成分の合計含有量が  $95\%$  以上の光学ガラス、並びにこれらの光学ガラスを用いたガラスプリフォームおよび光学製品である。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
氏 名 ホーヤ株式会社